

COSMETIC

BEST AVAILABLE COPY

Cited Document 8

Patent number: JP11071262
Publication date: 1999-03-16
Inventor: YOSHIMURA MASAOKI; KAWAKAMI KYOKO; IKEDA
MICHIO; YAMAKI KAZUHIRO; MASUDA
MITSU HARU; KITSUKI TOMOHITO
Applicant: KAO CORP
Classification:
- international: A61K7/48; A61K7/00; A61K7/42
- european:
Application number: JP19980180244 19980626
Priority number(s):

Abstract of JP11071262

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cosmetic, capable of retaining 2,000 mPa.s or more of viscosity in spite of a metallic compound contained therein, excellent in stability and good in sense of use.

SOLUTION: This cosmetic contains (A) a metallic compound selected from metallic oxides, inorganic metallic salts and organometallic salts and (B) a water-soluble polysaccharide derivative in which a part or all of hydrogen atoms of hydroxy group in polysaccharides or derivatives thereof are substituted by (a) a substituent group having a hydrophobic moiety selected from 8-40C straight-chain or branched chain alkyl groups, alkenyl groups, arylalkyl groups and alkylaryl groups and (b) a substituent group having a nonionic or an ionic hydrophilic moiety which may be substituted by hydroxyl group in (1/1,000) to (100/1) ratio of the substituent groups (a) to (b). The cosmetic has $\geq 2,000$ mPa.s viscosity at 25 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-71262

(43)公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

F I

A 6 1 K 7/48
7/00

A 6 1 K 7/48
7/00

J
B
U

7/42

7/42

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-180244

(22)出願日 平成10年(1998) 6月26日

(31)優先権主張番号 特願平9-170488

(32)優先日 平 9 (1997) 6月26日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 吉村 政哲

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内

(72)発明者 河上 恭子

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内

(72)発明者 池田 美千代

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内

(74)代理人 弁理士 有賀 三幸 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化粧品

(57)【要約】

【解決手段】 (A)金属酸化物、無機金属塩類及び有機金属塩類から選ばれる金属化合物;並びに(B)多糖類又はその誘導体のヒドロキシル基の水素原子の一部又は全てが、(a)炭素数8~40の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基及びアルキルアリール基から選ばれる疎水部を有する置換基、及び(b)ヒドロキシル基が置換していてもよいイオン性又は非イオン性の親水部を有する置換基で置換されており、(a)と(b)の比率が1:1000~100:1である水溶性多糖誘導体含有し、25℃における粘度が2000mPa・s以上である化粧品。

【効果】 この化粧品は金属化合物を含有していても粘度2000mPa・s以上を保持でき、しかも安定性に優れ、使用感が良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(A)及び(B)を含有し、25℃における粘度が2000mPa・s以上である化粧料。

(A) 金属酸化物、無機金属塩類及び有機金属塩類から選ばれる金属化合物、(B) 多糖類又はその誘導体のヒドロキシル基の水素原子の一部又は全てが、

(a) 炭素数8～40の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基及びアルキルアリール基から選ばれる疎水部を有する置換基、及び(b) ヒドロキシル基が置換していてもよいイオン性又は非イオン性の親水部を有する置換基で置換されており、置換基(a)と置換基(b)の比率が1:1000～100:1である水溶性多糖誘導体。

【請求項2】 成分(B)の置換基(a)が、炭素数10～40の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルグリセリルエーテル基及び／又は炭素数10～40の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基を有するアルケニルグリセリルエーテル基である請求項1記載の化粧料。

【請求項3】 成分(B)の置換基(b)が、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～5のスルホアルキル基又はその塩である請求項1又は2記載の化粧料。

【請求項4】 成分(B)の置換基(b)が、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル基及び2-スルホ-1-(ヒドロキシメチル)エチル基から選ばれる1種以上である請求項1～3のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項5】 成分(B)が、多糖類又はその誘導体と、(i) C₁₀～C₄₀アルキルグリシジルエーテル及び／又はC₁₀～C₄₀アルケニルグリシジルエーテルから選ばれる疎水化剤、並びに(ii) ビニルスルホン酸、ヒドロキシル基が置換していてもよいC₁～C₅アルカンスルホン酸及びそれらの塩から選ばれるスルホン化剤とを反応させて得られる水溶性多糖誘導体である請求項1～4のいずれか1項記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属化合物を含有しながら、粘度2000mPa・s以上を保持し、安定性に優れ、べたつき感がなく、のびが良く、使用感も良好な化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、紫外線防御効果、乳化安定性、防腐性、収斂効果、感触等を向上させる目的で化粧料に種々の金属化合物が配合されている。しかしながら、一般に金属化合物を配合すると、粘度低下、乳化の分離、金属化合物の析出、沈降などが起こり、特に例えば2000mPa・s以上の粘度を有する液状化粧料において、所望の粘度を保ち、安定な化粧料を得ることはできなかった。また、高分子化合物等の増粘剤を増やしたり、金属化合物の配合量を減らしたりして安定性が改善されたと

しても、べたつきが生じたり、のびが悪くなって使用感を悪化させ、また金属化合物による効果を十分に得ることはできなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属化合物を含有していながら粘度2000mPa・s以上を保持でき、しかも安定性に優れ、使用感が良好で、金属化合物の効果も十分に得ることができる化粧料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、次の成分(A)及び(B)を含有し、25℃における粘度が2000mPa・s以上である化粧料を提供するものである。

(A) 金属酸化物、無機金属塩類及び有機金属塩類から選ばれる金属化合物、(B) 多糖類又はその誘導体のヒドロキシル基の水素原子の一部又は全てが、(a) 炭素数8～40の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基及びアルキルアリール基から選ばれる疎水部を有する置換基、及び(b) ヒドロキシル基が置換していてもよいイオン性又は非イオン性の親水部を有する置換基で置換されており、置換基(a)と置換基(b)の比率が1:1000～100:1である水溶性多糖誘導体。

【0005】

【発明の実施の形態】成分(A)のうち、金属酸化物としては、例えば紫外線防御剤として用いられる各種酸化チタン(特開昭57-67681号公報等)、各種酸化亜鉛(特開昭62-228006号公報、特開平1-175921号公報等)、各種酸化鉄、酸化セリウム、酸化ジルコニウム等又はこれらと他の有機粉体や無機粉体との複合粉体などが挙げられる。更に、これらはシリカ、シリコン、アルミナ、金属石鹸、脂肪酸、アミノ酸、アルキルリン酸、フッ素化合物、N-アシルグルタミン酸、パーフルオロアルキルリン酸エステル等で表面処理したものであってもよい。これらの形状、大きさ、形態は特に限定されず、ゾルなどの形態で使用してもよい。

【0006】無機金属塩類としては、例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウムカリウム、塩化アルミニウム、塩化第2鉄、パラフェノールスルホン酸亜鉛、メタリン酸塩、リン酸水素ナトリウム、アルミニウムヒドロキシクロライド等を挙げることができる。また水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の金属水酸化物の形で配合して系中で塩類を形成させてもよい。

【0007】有機金属塩類としては、例えば乳酸、酒石酸、コハク酸、クエン酸、アスパラギン酸、安息香酸等の有機酸の金属塩；10-ヒドロキシウンデカン酸等のヒドロキシ酸の金属塩；アラントインジヒドロキシアル

ミニウム、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸の金属塩、パントテン酸カルシウム；L-アスコルビン酸リン酸エステル¹価・2価又は3価の金属塩；L-アスコルビン酸硫酸エステル¹価・2価又は3価の金属塩；L-アスコルビン酸¹価・2価又は3価の金属塩が挙げられる。

【0008】成分(A)の金属化合物は、1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、全組成中に0.1～60重量%、特に0.1～40重量%、更に0.1～30重量%、就中1～30重量%配合するのが好ましい。

【0009】本発明で用いられる成分(B)の水溶性多糖誘導体における置換基(a)としては、例えば炭素数8～40の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、アリーラルアルキル基、アルキルアリーラル基、アルキルエーテル基、アルケニルエーテル基、アリーラルアルキルエーテル基等が挙げられ、特に炭素数10～40の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルグリセリルエーテル基、炭素数10～40の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基を有するアルケニルグリセリルエーテル基が好ましい。具体的には2-ヒドロキシ-3-アルコキシプロピル基、2-アルコキシ-1-(ヒドロキシメチル)エチル基、2-ヒドロキシ-3-アルケニルオキシプロピル基、2-アルケニルオキシ-1-(ヒドロキシメチル)エチル基が挙げられる。これらのグリセリルエーテル基に置換している炭素数10～40のアルキル基又はアルケニル基としては、炭素数12～36、特に16～24の直鎖又は分岐鎖のアルキル及びアルケニル基が好ましく、安定性の点からアルキル基、特に直鎖アルキル基が好ましい。

【0010】また、置換基(b)としては、例えばメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシエチレン基、ポリグリセリン基、スルホアルキル基等が挙げられる。これらのうち、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～5のスルホアルキル基又はその塩が好ましく、具体的には2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル基、2-スルホ-1-(ヒドロキシメチル)エチル基等が挙げられ、それらスルホ基の全てあるいは一部がアルカリ金属、アルカリ土類金属、アミン類等の有機カチオン基、アンモニウムイオンなどとの塩となっていてよい。

【0011】置換基(a)の置換度は、構成単糖残基当たり0.001～1、特に0.002～0.5、更に0.003～0.1であるのが好ましく、置換基(b)の置換度は、構成単糖残基当たり0.01～2.5、特に0.02～2、更に0.1～1.5であるのが好ましい。また、置換基(a)と置換基(b)の比率は1:1000～100:1、特に1:500～10:1、更に1:300～10:1であるのが好ましい。

【0012】また、成分(B)の水溶性多糖誘導体の基本骨格は公知の多糖類から選択されるが、なかでもセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースが好ましい。また、これら多糖類又はその誘導体の重量平均分子量は、1万～1000万、好ましくは10万～500万、特に好ましくは30万～200万の範囲である。

【0013】このような水溶性多糖誘導体は、多糖類又はその誘導体に疎水性置換基(a)及び親水性置換基(b)を順次又は同時に導入することにより製造される。例えば、多糖類又はその誘導体の水酸基に部分的に疎水性置換基を導入し、又はスルホン酸基を有する置換基を導入した後、更に残りの水酸基の全て又は一部をスルホン化又は疎水化することにより、又は同時に疎水化及びスルホン化を行うことにより製造することができる。これらの方法の中で、疎水化させた後、スルホン化するのがより好ましい。

【0014】以下、疎水化反応とスルホン化反応に分けて説明する。なお、スルホン基以外の親水基の導入も以下に準じて行うことができる。

【0015】〈疎水化反応〉多糖類又はスルホン化多糖類の疎水化反応は、多糖類又はスルホン化多糖類を適当な溶媒に溶解又は分散させ、疎水化剤、好適には $C_{10} \sim C_{40}$ アルキルグリシジルエーテル及び/又は $C_{10} \sim C_{40}$ アルケニルグリシジルエーテルと反応させることにより行われる。

【0016】〈スルホン化反応〉多糖類又は疎水化多糖類のスルホン化反応は、多糖類又は疎水化多糖類を適当な溶媒に溶解又は分散させ、スルホン化剤、好適にはビニルスルホン酸、あるいは3-ハロ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-ハロ-2-(ヒドロキシメチル)エタンスルホン酸、3-ハロプロパンスルホン酸、2-ハロエタンスルホン酸等のヒドロキシル基が置換していてもよい $H\alpha C_1 \sim C_5$ アルカンスルホン酸及びそれらの塩と反応させることにより行われる。

【0017】成分(B)の水溶性アルキル置換多糖誘導体は、1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、全組成中に0.0001～99.9重量%配合するのが好ましく、特に0.01～10重量%、更に0.05～3重量%配合すると、よりべたつき感がなく、のびのよい使用感が得られるので好ましい。

【0018】更に、本発明の化粧料には、その効果を損なわない範囲において、上記必須成分の他に通常化粧品や医薬部外品、医薬品等に用いられる成分を適宜配合することができる。このような成分としては、例えばセラミド類、セラミド類似物質(例えば特開平8-319263号に記載のもの)、保湿剤、アミノ酸類、植物抽出物、美白剤、抗炎症剤、一重項酸素消去剤、抗酸化剤、多糖類、アルコール類、ステロール類、血行促進剤、精

製水、エタノール、界面活性剤、油性成分、シリコーン類、フッ素系油剤、紫外線防御剤、粉体、油ゲル化剤、被膜形成剤、皮脂分泌抑制剤、柔軟剤、pH調整剤、防腐剤、金属イオン封鎖剤、ヒドロキシ酸類、色素、香料等が挙げられる。

【0019】本発明の化粧料は、pH調整剤等により、pH3～10、特にpH4～8の領域とするのが好ましい。

【0020】本発明の化粧料は、常法に従って製造することができる。また、本発明の化粧料は、一般の皮膚化粧料に限定されるものではなく、医薬部外品、外用医薬品等を包含するものであり、その剤型も目的に応じて任意に選択することができ、クリーム状、軟膏状、乳液状、ローション状、溶液状、ゲル状、パウダー状、スティック状等とすることができる。

【0021】また、本発明の化粧料は、種々の形態、例えばクリーム、化粧乳液、化粧水、油性化粧料、マッサージ化粧料、パック剤、口紅、ファンデーション、皮膚洗浄剤、ヘアートニック、整髪剤、養毛剤、育毛剤等の化粧料とすることができる。

【0022】本発明の化粧料は25℃における粘度（B型粘度計）が2000mPa・s以上、好ましくは3000mPa・s以上、特に好ましくは5000～30000mPa・sである。

【0023】

【発明の効果】本発明の化粧料は、金属化合物を含有しても2000mPa・s以上の初期粘度を保つことができ、更にべたつき感がなく、のびが良く、使用感も良好である。また、金属化合物を高濃度に配合できることから、配合した金属化合物の機能である、紫外線防御、防腐性、収斂性、感触向上等の効果が十分に発揮される。乳化化粧料の場合は、乳化安定性に優れ、長期間保存後も分離や金属化合物の沈降等が認められない。

【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0025】なお、以下の製造例において、水溶性多糖誘導体の疎水性置換基の置換度はNMR（溶媒：重水素化DMSO）を用いて測定した。またスルホン基の置換度は、コロイド滴定法により求めた。すなわち濃度既知の増粘剤溶液を調製し、これに攪拌下、重量既知のN／

200メチルグリコールキトサン溶液（和光純薬、コロイド滴定用）を加え、更にトルイジンブルー指示薬溶液（和光純薬、コロイド滴定用）を数滴加えた。これをN／400ポリビニル硫酸カリウム溶液（和光純薬、コロイド滴定用）により逆滴定し、滴定量から置換度を算出した。また、以下の製造例において「置換度」とは、構成単糖残基当たりの置換基の数を示す。

【0026】製造例1

（1）重量平均分子量約80万、ヒドロキシエチル基の置換度1.8のヒドロキシエチルセルロース（HEC-QP4400、ユニオンカーバイド社製）50g、88%イソプロピルアルコール水溶液400g及び48%水酸化ナトリウム水溶液3.5gからなるスラリー液を調製し、窒素雰囲気下室温で30分間攪拌した。これにステアリルグリシジルエーテル5.4gを加え、80℃で8時間反応させた後、反応液を酢酸で中和し、反応生成物をろ別した。アセトンで洗浄後乾燥し、疎水化されたヒドロキシエチルセルロース誘導体49.4gを得た。

【0027】（2）（1）で得られた疎水化ヒドロキシエチルセルロース誘導体10.0g、イソプロピルアルコール80.0g及び48%水酸化ナトリウム水溶液0.33gからなるスラリー液を調製し、窒素気流下室温で30分間攪拌した。反応液に3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム6.4g、48%水酸化ナトリウム水溶液2.7g及び水20.0gからなる混合液を加え、50℃で9時間スルホン化を行った。反応液を酢酸で中和し生成物をろ別して、アセトンで洗浄後乾燥し、ステアリルグリセリルエーテル基とスルホ-2-ヒドロキシプロピル基で置換された水溶性多糖誘導体（1）7.2gを得た。

【0028】得られた水溶性多糖誘導体（1）のステアリルグリセリルエーテル基の置換度は0.030、スルホ-2-ヒドロキシプロピル基の置換度は0.15であった。

【0029】製造例2～12

以下、製造例1に準じて表1に示す原料を用いて水溶性多糖誘導体を得た。

【0030】

【表1】

製造例番号	原料と生成物中の置換度
	(1) 原料多糖類 (2) 疎水化剤 (疎水基の置換度) (3) スルホン化剤 (スルホン基の置換度)
2	(1) 製造例1と同じ (2) ステアリルグリシジルエーテル(0.058) (3) 3-クロロ-2-ヒドロキシプロパン酸Na(0.20)
3	(1) 製造例1と同じ (2) ステアリルグリシジルエーテル(0.030) (3) ビニルスルホン酸Na(0.18)
4	(1) 製造例1と同じ (2) ステアリルグリシジルエーテル(0.058) (3) ビニルスルホン酸Na(0.34)
5	(1) 製造例1と同じ (2) ステアリルグリシジルエーテル(0.030) (3) 3-ブロモプロパンスルホン酸Na(0.10)
6	(1) 製造例1と同じ (2) パルミチルグリシジルエーテル(0.060) (3) ビニルスルホン酸Na(0.35)
7	(1) メチルセルロース (メトロースSM-800, 信越化学工業社製) (2) ステアリルグリシジルエーテル(0.027) (3) 3-クロロ-2-ヒドロキシプロパン酸Na(0.15)
8	(1) 製造例7と同じ (2) ステアリルグリシジルエーテル(0.027) (3) ビニルスルホン酸Na(0.17)
9	(1) セルロース粉末 (メルク社製) (2) ステアリルグリシジルエーテル(0.025) (3) ビニルスルホン酸Na(0.53)
10	(1) 製造例9と同じ (2) ステアリルグリシジルエーテル(0.049) (3) ビニルスルホン酸Na(0.53)
11	(1) ヒドロキシエチルセルロース (HEC-QP100M, ユニオンカーバイド社製) (2) オレイルグリシジルエーテル (0.007) (3) 3-クロロ-2-ヒドロキシプロパン酸Na(0.31)
12	(1) 製造例1と同じ (2) オクタデシルグリシジルエーテル(0.004) (3) 3-クロロ-2-ヒドロキシプロパン酸Na(0.31)

【0031】実施例1～16、比較例1～4

表1～5に示す組成の紫外線防御性乳化化粧料を常法により製造した。得られた化粧料について、初期粘度、経日粘度、乳化安定性、べたつき感のなさ、のびの良さ、使用感全般及び紫外線防御能を評価した。結果を表2～6に示す。

【0032】(評価方法)

(1) 初期粘度及び50℃、1ヶ月保存後の粘度(経日粘度)：調製した化粧料の初期粘度を測定した後、50℃の条件に1ヶ月静置し、その粘度を経日粘度として測定した。なお、粘度測定には回転式粘度計(BL型粘度計、東京計器製)ローターNo. 3を使用し、25℃にて行った。結果を以下の基準で示す。

◎；5000mPa・s以上。

○；2000mPa・s以上5000mPa・s未満。

△；1000mPa・s以上2000mPa・s未満。

×；1000mPa・s未満。

【0033】(2) 乳化安定性：各化粧料を50℃で1ヶ月保存し、その状態を目視により、下記の基準で評価した。

◎；状態に変化は認められない。

○；状態にやや変化が認められる。

△；状態に大きな変化が認められる。

×；分離又は金属塩の沈降が認められる。

【0034】(3) べたつき感のなさ、のびの良さ及び使用感全般：専門パネラー20名に2ヶ月間各化粧料を使用してもらい、下記の基準で官能評価を行った。

◎；20名中、16名以上が良好と判断した。

○；20名中、11～15名が良好と判断した。

△；20名中、6～10名が良好と判断した。

×; 20名中、5名以下が良好と判断した。

【0035】(4) 紫外線防御能: SPFアナライザー (Optometrics USA, Inc 社製) により、SPF (Sun Protection Factor) を測定した。

◎; SPF値15以上。

○; SPF値10以上15未満。

△; SPF値5以上10未満。

×; SPF値5未満。

【0036】

【表2】

成 分 (重量%)	実 施 例			
	1	2	3	4
シリコーン被覆酸化チタン	10	10	10	10
シリコーン被覆酸化亜鉛	10	10	10	10
水溶性多糖誘導体 (製造例1)	0.5	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例2)	—	0.5	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例3)	—	—	0.5	—
水溶性多糖誘導体 (製造例4)	—	—	—	0.5
水溶性多糖誘導体 (製造例5)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例6)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例7)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例8)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例9)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例10)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例11)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例12)	—	—	—	—
アクリル酸系ポリマー (カーボポール981)	—	—	—	—
アクリル酸系ポリマー (ペムランTR-2)	—	—	—	—
キサンタンガム	—	—	—	—
ヒアルロン酸ナトリウム	—	—	—	—
セラミド	2	1	1	2
グリセリン	3	2	3	2
メチルシクロポリシロキサン	20	20	20	20
アルギニン	0.4	0.4	0.4	0.4
茶抽出液	0.5	0.5	0.5	0.5
レ-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム	1	1	1	1
アルブチン	1	1	1	1
コウジ酸	1	1	1	1
グリチルリチン酸ジカリウム	0.05	0.05	0.05	0.05
セタノール	0.3	0.3	0.3	0.3
ステアリルアルコール	0.2	0.2	0.2	0.2
スクワラン	3	3	3	3
d α -トコフェロール	1	1	1	1
米胚芽油	0.5	0.5	0.5	0.5
エタノール	5	5	5	5
香料	0.1	0.1	0.1	0.1
水	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100	100
初期粘度	◎	◎	◎	◎
経日粘度	◎	◎	◎	◎
乳化安定性	◎	◎	◎	◎
べたつき感のなさ	◎	◎	◎	◎
のびの良さ	◎	◎	◎	◎
使用感全般	◎	◎	◎	◎
紫外線防御能	◎	◎	◎	◎

【0037】

【表3】

成 分 (重量%)	実 施 例			
	5	6	7	8
シリコーン被覆酸化チタン	10	10	10	10
シリコーン被覆酸化亜鉛	10	10	10	10
水溶性多糖誘導体 (製造例1)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例2)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例3)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例4)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例5)	0.5	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例6)	—	0.5	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例7)	—	—	0.5	—
水溶性多糖誘導体 (製造例8)	—	—	—	0.5
水溶性多糖誘導体 (製造例9)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例10)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例11)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例12)	—	—	—	—
アクリル酸系ポリマー (カーボポール981)	—	—	—	—
アクリル酸系ポリマー (ペムランTR-2)	—	—	—	—
キサンタンガム	—	—	—	—
ヒアルロン酸ナトリウム	—	—	—	—
セラミド	1	1	2	1
グリセリン	3	2	3	2
メチルシクロポリシロキサン	20	20	20	20
アルギニン	0.4	0.4	0.4	0.4
茶抽出液	0.5	0.5	0.5	0.5
L-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム	1	1	1	1
アルブチン	1	1	1	1
コウジ酸	1	1	1	1
グリチルリチン酸ジカリウム	0.05	0.05	0.05	0.05
セタノール	0.3	0.3	0.3	0.3
ステアリルアルコール	0.2	0.2	0.2	0.2
スクワラン	3	3	3	3
dl- α -トコフェロール	1	1	1	1
米胚芽油	0.5	0.5	0.5	0.5
エタノール	5	5	5	5
香料	0.1	0.1	0.1	0.1
水	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100	100
初期粘度	◎	◎	◎	◎
経日粘度	◎	◎	◎	◎
乳化安定性	◎	◎	◎	◎
べたつき感のなさ	◎	◎	◎	◎
のびの良さ	◎	◎	◎	◎
使用感全般	◎	◎	◎	◎
紫外線防御能	◎	◎	◎	◎

【0038】

【表4】

成 分 (重量%)	実 施 例			
	9	10	11	12
シリコーン被覆酸化チタン	10	10	10	10
シリコーン被覆酸化亜鉛	10	10	10	10
水溶性多糖誘導体 (製造例1)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例2)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例3)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例4)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例5)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例6)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例7)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例8)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例9)	0.5	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例10)	—	0.5	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例11)	—	—	0.5	—
水溶性多糖誘導体 (製造例12)	—	—	—	0.5
アクリル酸系ポリマー (カーボポール981)	—	—	—	—
アクリル酸系ポリマー (ペムランTR-2)	—	—	—	—
キサンタンガム	—	—	—	—
ヒアルロン酸ナトリウム	—	—	—	—
セラミド	1	2	1	1
グリセリン	3	2	3	2
メチルシクロポリシロキサン	20	20	20	20
アルギニン	0.4	0.4	0.4	0.4
茶抽出液	0.5	0.5	0.5	0.5
L-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム	1	1	1	1
アルブチン	1	1	1	1
コウジ酸	1	1	1	1
グリチルリチン酸ジカリウム	0.05	0.05	0.05	0.05
セタノール	0.3	0.3	0.3	0.3
ステアリルアルコール	0.2	0.2	0.2	0.2
スクワラン	3	3	3	3
dl- α -トコフェロール	1	1	1	1
米胚芽油	0.5	0.5	0.5	0.5
エタノール	5	5	5	5
香料	0.1	0.1	0.1	0.1
水	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100	100
初期粘度	◎	◎	◎	◎
経日粘度	◎	◎	◎	◎
乳化安定性	◎	◎	◎	◎
べたつき感のなさ	◎	◎	◎	◎
のびの良さ	◎	◎	◎	◎
使用感全般	◎	◎	◎	◎
紫外線防御能	◎	◎	◎	◎

【0039】

【表5】

成 分 (重量%)	実 施 例			
	13	14	15	16
シリコーン被覆酸化チタン	5	10	10	20
シリコーン被覆酸化亜鉛	5	10	10	20
水溶性多糖誘導体 (製造例1)	0.2	1	2	3
水溶性多糖誘導体 (製造例2)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例3)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例4)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例5)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例6)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例7)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例8)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例9)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例10)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例11)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例12)	—	—	—	—
アクリル酸系ポリマー (カーボポール981)	—	—	—	—
アクリル酸系ポリマー (ペムランTR-2)	—	—	—	—
キサンタンガム	—	—	—	—
ヒアルロン酸ナトリウム	—	—	—	—
セラミド	2	2	2	2
グリセリン	3	3	3	3
メチルシクロポリシロキサン	20	20	20	20
アルギニン	0.4	0.4	0.4	0.4
茶抽出液	0.5	0.5	0.5	0.5
L-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム	1	1	1	1
アルブチン	1	1	1	1
コウジ酸	1	1	1	1
グリチルリチン酸ジカリウム	0.05	0.05	0.05	0.05
セタノール	0.3	0.3	0.3	0.3
ステアシルアルコール	0.2	0.2	0.2	0.2
スクワラン	3	3	3	3
dl- α -トコフェロール	1	1	1	1
米胚芽油	0.5	0.5	0.5	0.5
エタノール	5	5	5	5
香料	0.1	0.1	0.1	0.1
水	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100	100
初期粘度	◎	◎	◎	◎
経日粘度	◎	◎	◎	◎
乳化安定性	◎	◎	◎	◎
べたつき感のなさ	◎	◎	◎	◎
のびの良さ	◎	◎	◎	◎
使用感全般	◎	◎	◎	◎
紫外線防御能	◎	◎	◎	◎

【0040】

【表6】

成 分 (重量%)	比 較 例			
	1	2	3	4
シリコーン被覆酸化チタン	10	10	10	10
シリコーン被覆酸化亜鉛	10	10	10	10
水溶性多糖誘導体 (製造例1)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例2)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例3)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例4)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例5)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例6)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例7)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例8)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例9)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例10)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例11)	—	—	—	—
水溶性多糖誘導体 (製造例12)	—	—	—	—
アクリル酸系ポリマー (カーボポール981)	0.5	—	—	—
アクリル酸系ポリマー (ペムランTR-2)	—	0.5	—	—
キサンタンガム	—	—	0.5	—
ヒアルロン酸ナトリウム	—	—	—	0.5
セラミド	2	2	2	2
グリセリン	3	3	3	3
メチルシクロポリシロキサン	20	20	20	20
アルギニン	0.4	0.4	0.4	0.4
茶 抽 出 液	0.5	0.5	0.5	0.5
L-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム	1	1	1	1
アルブチン	1	1	1	1
コウジ酸	1	1	1	1
グリチルリチン酸ジカリウム	0.05	0.05	0.05	0.05
セタノール	0.3	0.3	0.3	0.3
ステアシルアルコール	0.2	0.2	0.2	0.2
スクワラン	3	3	3	3
dl- α -トコフェロール	1	1	1	1
米 胚 芽 油	0.5	0.5	0.5	0.5
エタノール	5	5	5	5
香料	0.1	0.1	0.1	0.1
水	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100	100
初 期 粘 度	×	×	△	×
経 日 粘 度	×	×	×	×
乳 化 安 定 性	×	×	×	×
べたつき感のなさ	×	×	×	×
のびの良さ	×	×	×	×
使用感全般	×	×	×	×
紫外線防御能	◎	◎	◎	◎

【0041】表2～6の結果から、本発明の化粧料はいずれも、初期粘度は5000mPa・s以上あり、経日粘度も5000mPa・s以上あり、それぞれの粘度低下は認められず、安定な系であった。また、乳化安定性も良好で、状態の変化は認められなかった。更に、べたつき感のなさ、のびの良さ、使用感全般とも、高い評価が得られた。紫外線防御能も高く、金属化合物の効果が発揮された。また、実施例1、14及び15に示すように、水溶性多糖誘導体の配合量に関係なく安定な化粧料が得られた。実施例1、13及び16に示すように、金属化合

物の量を変えても、水溶性多糖誘導体の配合量を調節することで安定な化粧料が得られた。

【0042】実施例17～20、比較例5～8
表7～8に示す組成の乳化化粧料を常法により製造した。得られた化粧料について、初期粘度、経日変化、乳化安定性、べたつき感のなさ、のびの良さ及び使用感全般を実施例1～16と同様に評価した。結果を表7～8に示す。

【0043】

【表7】

成 分 (重量%)	実 施 例			
	17	18	19	20
パラフェノールスルホン酸亜鉛	10	—	—	—
アルミニウムヒドロキシクロライド	—	10	—	—
クエン酸ナトリウム	—	—	10	—
アスパラギン酸マグネシウム	—	—	—	10
水溶性多糖誘導体 (製造例 6)	0.5	0.5	0.5	0.5
アクリル酸系ポリマー (カーボポール981)	—	—	—	—
セラミド	2	2	2	2
グリセリン	3	3	3	3
メチルシクロポリシロキサン	20	20	20	20
アルギニン	0.4	0.4	0.4	0.4
茶抽出液	0.5	0.5	0.5	0.5
L-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム	1	1	1	1
アルブチン	1	1	1	1
コウジ酸	1	1	1	1
グリチルリチン酸ジカリウム	0.05	0.05	0.05	0.05
セタノール	0.3	0.3	0.3	0.3
ステアリルアルコール	0.2	0.2	0.2	0.2
スクワラン	3	3	3	3
dl- α -トコフェロール	1	1	1	1
米胚芽油	0.5	0.5	0.5	0.5
エタノール	5	5	5	5
香料	0.1	0.1	0.1	0.1
水	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100	100
初期粘度	◎	◎	◎	◎
経日粘度	◎	◎	◎	◎
乳化安定性	◎	◎	◎	◎
べたつき感のなさ	◎	◎	◎	◎
のびの良さ	◎	◎	◎	◎
使用感全般	◎	◎	◎	◎

【0044】

【表8】

成 分 (重量%)	比 較 例			
	5	6	7	8
バラフェノールスルホン酸亜鉛	10	—	—	—
アルミニウムヒドロキシクロライド	—	10	—	—
クエン酸ナトリウム	—	—	10	—
アスパラギン酸マグネシウム	—	—	—	10
水溶性多糖誘導体 (製造例 6)	—	—	—	—
アクリル酸系ポリマー (カーボボール981)	0.5	0.5	0.5	0.5
セラミド	2	2	2	2
グリセリン	3	3	3	3
メチルシクロポリシロキサン	20	20	20	20
アルギニン	0.4	0.4	0.4	0.4
茶 抽 出 液	0.5	0.5	0.5	0.5
レ-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム	1	1	1	1
アルブチン	1	1	1	1
コウジ酸	1	1	1	1
グリチルリチン酸ジカリウム	0.05	0.05	0.05	0.05
セタノール	0.3	0.3	0.3	0.3
ステアリルアルコール	0.2	0.2	0.2	0.2
スクワラン	3	3	3	3
dl- α -トコフェロール	1	1	1	1
米 胚 芽 油	0.5	0.5	0.5	0.5
エタノール	5	5	5	5
香料	0.1	0.1	0.1	0.1
水	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100	100
初期粘度	×	×	×	×
経日粘度	×	×	×	×
乳化安定性	×	×	×	×
べたつき感のなさ	△	△	△	△
のびの良さ	△	△	△	×
使用感全般	△	△	△	△

【0045】実施例21 (乳液)

以下に示す組成の乳液を常法により製造した。初期粘度、経日粘度、乳化安定性、べたつき感のなさ、のびの

良さ及び使用感はいずれも良好であった。

【0046】

(組成)

(重量%)

水溶性多糖誘導体 (製造例 6)	0.25
アクリル酸系ポリマー (カーボボール981:B.F.グッドリッチ社製)	0.1
キサンタンガム	0.1
スクワラン	3.0
エタノール (55v/v%)	10.0
グリセリン	2.0
パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	3.0
メチルポリシロキサン (50cs)	5.0
メチルシクロポリシロキサン (DC246:東レ社製)	25.0
バラフェノールスルホン酸亜鉛	0.2
シリコーン被覆処理酸化亜鉛	3.0
2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルグアニジン	1.0
水	バランス

【0047】実施例22 (ローション)

以下に示す組成のローションを常法により製造した。初期粘度、経日粘度、外観、べたつき感のなさ、のびの良さ及び使用感全般を実施例1~16と同様に評価した結

果、初期粘度○、経日粘度○、経日での外観は変化なし、べたつき感のなさ、のびの良さ及び使用感全般はいずれも◎であった。

【0048】

(組成)

(重量%)

エタノール	5.0
グリセリン	3.0
ポリエチレングリコール1500	4.0
ポリオキシエチレンオレイルエーテル(20EO)	0.3
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(30EO)	0.2
水溶性多糖誘導体(製造例1)	0.15
2-ヒドロキシエチルグアニジン	0.5
セラミド	0.5
パラフェノールスルホン酸亜鉛	0.2
水	バランス

【0049】実施例23(美容液)

良さ及び使用感はいずれも良好であった。

以下に示す組成の美容液を常法により製造した。初期粘度、経日粘度、乳化安定性、べたつき感のなさ、のびの

【0050】

(組成)	(重量%)
ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン	2.0
セラミド	1.0
2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルグアニジン	1.0
パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	0.3
スギナエキス(フィテレンEG-199<BG>;:一丸ファルコス社製)	0.5
水溶性多糖誘導体(製造例4)	0.3
アクリル酸系ポリマー (ベムランTR-2:B.F.グッドリッチ社製)	0.05
アクリル酸系ポリマー (カーボボール981:B.F.グッドリッチ社製)	0.05
キサントタンガム	0.1
ヒアルロン酸ナトリウム	0.1
アルブチン	2.0
クエン酸ナトリウム	1.0
酸性ヘテロ多糖類(特開昭64-10997号、実施例1、以下同じ)	0.1
エタノール	5.0
1,3-ブチレングリコール	2.0
L-アルギニン	0.4
香料	0.1
水	バランス

【0051】実施例24(ジェル状化粧品)

さ、のびの良さ及び使用感はいずれも良好であった。

以下に示す組成のジェル状化粧料を常法により製造した。初期粘度、経日粘度、乳化安定性、べたつき感のな

【0052】

(組成)	(重量%)
水溶性多糖誘導体(製造例6)	0.5
グリセリン	5.0
1,3-ブチレングリコール	2.0
エタノール	5.0
10-ヒドロキシウンデカン酸	3.0
L-アルギニン	2.0
エチルバラベン	0.1
メチルポリシロキサン(6cs)	2.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(40EO)	1.0
トリス(エトキシエトキシエチル)ホスフェート	1.0
N-アシルグルタミン酸ナトリウム (アミソフトMS-11:味の素社製)	0.5

酸性ヘテロ多糖類	0.1
乳酸	0.05
乳酸ナトリウム (50%)	1.0
ナイロンパウダー (東レ社製)	1.0
水	バランス

【0053】実施例25 (サンケアクリーム) さ、のびの良さ及び使用感はいずれも◎であった。
 以下に示す組成のサンケアクリームを常法により製造し 【0054】
 た。初期粘度、経日粘度、乳化安定性、べたつき感のな

(組成)	(重量%)
ジメチルシロキサン・メチル (ポリオキシエチレン)	
シロキサン重合体	2.0
ポリオキシエチレン (20EO) ソルビタンモノオレイン酸	
エステル	0.5
メチルポリシロキサン (5cs)	7.0
メチルフェニルポリシロキサン (20cs)	2.0
ホホバ油	2.0
パルミチン酸デキストリン	0.5
オクチルジメチルパラアミノ安息香酸	4.0
シリカ、アルミナ被覆処理微粒子酸化チタン	3.0
酸化セリウム	1.0
酸化ジルコニウム	1.0
硫酸マグネシウム	0.5
グリセリン	5.0
ジブチルヒドロキシトルエン	0.05
水溶性アルキル置換多糖誘導体 (製造例6)	0.3
水	バランス

【0055】実施例26 (ファンデーション) さ、のびの良さ及び使用感はいずれも良好であった。
 以下に示す組成のファンデーションを常法により製造し 【0056】
 た。初期粘度、経日粘度、乳化安定性、べたつき感のな

(組成)	(重量%)
水溶性多糖誘導体 (製造例12)	0.5
α -モノイソステアリルグリセリルエーテル	2.0
アルミニウムジイソステアレート	0.2
流動パラフィン	10.0
ジオクタン酸ネオペンチルグリコール	5.0
メチルフェニルポリシロキサン (14cs)	10.0
p-メトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	3.0
2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	1.0
パーフルオロアルキルリン酸エステル被覆処理微粒子酸化チタン	5.0
シリコーン被覆処理微粒子酸化亜鉛	1.0
雲母チタン	0.5
着色雲母チタン	1.5
ベンガラ	0.2
黄酸化鉄	0.7
黒酸化鉄	0.05
硫酸マグネシウム	1.0
メチルバラベン	0.2
香料	微量
水	バランス

【0057】実施例27 (マッサージ化粧料) 以下に示す組成のマッサージ化粧料を常法により製造し

た。初期粘度、経日粘度、乳化安定性、べたつき感のな
さ、のびの良さ及び使用感はいずれも良好であった。 【0058】

(組成)	(重量%)
水溶性多糖誘導体(製造例4)	1.0
塩化ナトリウム	5.0
ゼオライト	1.0
グリセリン	93.0

【0059】実施例28(ハンドクリーム) さ、のびの良さ及び使用感はいずれも良好であった。
以下に示す組成のハンドクリームを常法により製造し 【0060】
た。初期粘度、経日粘度、乳化安定性、べたつき感のな

(組成)	(重量%)
スクワラン	15.0
メチルポリシロキサン(2cs)	5.0
ワセリン	15.0
防腐剤/香料	適量
精製水	残量
グリセリン	2.0
安息香酸ナトリウム	0.3
水溶性多糖誘導体(製造例1)	0.5

【0061】実施例29(パック剤) の良さ及び使用感はいずれも良好であった。
以下に示す組成のパック剤を常法により製造した。初期 【0062】
粘度、経日粘度、乳化安定性、べたつき感のなさ、のび

(組成)	(重量%)
ポリ(N-アプロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン	2.0
ジアロピレングリコール	3.0
セラミド	1.0
ポリエチレングリコール	3.0
1,3-ブチレングリコール	1.0
アクリル酸系ポリマー(セビゲル305:セビック社製)	0.2
水溶性アルキル置換多糖誘導体(製造例6)	2.8
ポリビニルアルコール	12.0
乳酸	0.5
アロエ抽出物(アロエ抽出液:丸善製薬社製)	0.1
酸性ヘテロ多糖類	0.1
クエン酸ナトリウム	1.0
グリセリン	0.5
茶抽出物	0.5
L-アルギニン	0.2
エタノール	0.1
香料	0.1
水	バランス

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

// A 6 1 K 7/035

A 6 1 K 7/035

(72)発明者 山木 和広
東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会
社研究所内

(72)発明者 増田 光晴
東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会
社研究所内
(72)発明者 木附 智人
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.